



ELECTRODOS LIBRES DE METALES A BASE DE CARBONO MODIFICADO PARA SU APLICACIÓN COMO CATODO EN PILAS DE COMBUSTIBLE

Edgar Miguel Patlán Álvarez, Beatriz Ruíz Camacho*, Adriana Medina Ramírez

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, Guanajuato,
Gto, 36050, México. e-mail *beatriz.ruiz@ugto.mx

Resumen

Las pilas de combustible son una de las tecnologías emergentes de sistemas de conversión de energía más limpia y eficiente que las tecnologías convencionales. Sin embargo, es necesario desarrollar nuevos electrodos a base de electrocatalizadores económicos y con mayor actividad catalítica. El objetivo de este trabajo fue sintetizar, caracterizar y evaluar óxido de grafeno (OG) modificado con boro (B) como electrocatalizador libre de metales para el cátodo de una pila de combustible. La metodología de síntesis se realizó utilizando el método hidrotérmico, se analizaron tres relaciones de B-OG (1:1, 10:1, 100:1), y dos diferentes temperaturas de tratamiento post-síntesis (500, 900°C). Mediante los resultados de XPS se encontró una modificación y reducción de los grupos superficiales de oxígeno en el OG a OGr. La actividad electrocatalítica para la reacción catódica, la reacción de reducción de oxígeno (RRO) mejoró en los materiales modificados con el tratamiento hidrotérmico en comparación con el OG comercial. Los materiales preparados con y sin tratamiento térmico post-síntesis, presentan una actividad catalítica similar para la RRO. Se concluye que el B-OG en relación 1:10 modificado, sin tratamiento térmico presenta la mayor respuesta electrocatalítica, el cual puede ser preparado mediante un método simple y económico, que no requiere tratamientos térmicos posteriores a la síntesis.

Palabras clave: grafeno; boro; dopaje; electrocatalisis; pilas de combustible.

CARBON MODIFIED AS METAL-FREE ELECTRODES FOR CATHODE APPLICATIONS IN FUEL CELLS

Abstract

Fuel cells are one of the emerging clean and efficient energy systems compared to conventional technology. However, it is necessary to develop new cheaper electrocatalysts with greater catalytic activity. The objective of this work was to synthesize, characterize and evaluate boron-modified



graphene oxide (GO) as a metal-free electrocatalyst for the cathode of a fuel cell. The synthesis methodology was performed using the hydrothermal method, three B-GO ratios (1:1,10:1,100:1) and two post-synthesis heat treatments (500, 900 °C) were investigated. Through the XPS results a modification and reduction of the oxygen surface groups in the GO to GOr was found. The electrocatalytic activity for the cathodic reaction, the oxygen reduction reaction (ORR) was improved in the prepared materials compared to commercial GO. The material with and without heat treatment presented a similar catalytic activity for the ORR. In conclusion, the catalytic activity of the modified B-GO with a ratio (1:10) without post-synthesis treatment showed the highest electrocatalytic activity, and this material can be prepared with a simple and economical method without post-synthesis heat treatment.

Keywords: graphene; bore; doping; electrocatalysis; fuel cells

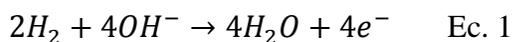
Introducción

Debido a los graves problemas de contaminación ambiental ocasionada por el uso de los combustibles fósiles, a nivel mundial es urgente investigar e implementar el uso de nuevas tecnologías, por ejemplo, las pilas de combustible, (Omobosedo y col., 2022). Una pila de combustible es un dispositivo que convierte la energía química a energía eléctrica (Souza y col., 2022). Las pilas de combustible han ganado popularidad y especial atención debido a su eficiencia teórica mayor al 80% y su versatilidad para producir energía de manera continua. Específicamente, las pilas de combustible alcalinas (AFC, por sus siglas en inglés) de baja temperatura son una alternativa para

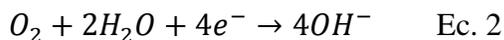
aplicarse en sistemas de transportación y tienen la ventaja de que pueden utilizar catalizadores libres de metales, como el Pt. La pila de combustible alcalina se caracteriza por tener un electrólito alcalino (típicamente, KOH) que permite el intercambio iónico entre el ánodo y el cátodo. En el ánodo, se lleva a cabo la reacción de oxidación de hidrógeno ($H_{2(g)}$) (Ec. 1), mientras que en el electrodo catódico se reduce el oxígeno ($O_{2(g)}$) (Ec. 2). Sin embargo, la cinética de la reacción catódica es más lenta que la anódica, restringiendo así sus aplicaciones prácticas. Por lo tanto, es necesario buscar nuevos catalizadores con alta eficiencia, estables, que tengan alta disponibilidad y de bajo costo (Meng y col., 2022).



Ánodo:



Cátodo:



Tradicionalmente, los catalizadores a base de Pt y sus aleaciones son los electrodos activos para la reacción de reducción de oxígeno (RRO). Sin embargo, el alto costo del Pt, la inestabilidad del soporte, escasas y el envenenamiento del Pt durante el período de operación, dificultan gravemente sus aplicaciones (Han y col, 2021).

Particularmente, este trabajo se enfoca desarrollar catalizadores libres de metales para la RRO, a base de óxido de grafeno (OG) modificado con boro (B). Tomando en cuenta las propiedades fisicoquímicas del óxido de grafeno (estabilidad química, área superficial y conductividad). El dopaje del OG consiste en reemplazar un átomo de carbón por heteroátomos con diferente electronegatividad para modular la distribución de cargas en la red de carbono, modificar sus propiedades estructurales y en consecuencia modificar su densidad electrónica, hidrofobicidad, conductividad eléctrica y la fuerza de

adsorción del oxígeno y de los intermediarios producidos en la RRO (Chen y col., 2014).

El B es un átomo deficiente de electrones que conduce a una carga parcial positiva en la estructura del grafeno que favorece de acuerdo con estudios de cálculos teóricos, una alta densidad de espín local en el plano basal del grafeno y, como consecuencia de ello, la cinética de adsorción y reducción de oxígeno mejora debido a la presencia de sitios tipo-p activos de B-C (Victoria T. y col., 2022). Dentro de las ventajas que se tiene con el átomo de B, son las diferentes tipos y porcentajes de especies generadas i) borónico (OBC_2), ii) borónico (O_2BC) y iii) boranos (BC_3), de acuerdo con los diferentes métodos de preparación tales como: a) descarga de arco, b) ablación laser, (c) depósito químico en fase vapor, d) ruta térmica y d) plasma (Sawant V. y col, 2022).

Por lo anterior, este trabajo de investigación se presentan los resultados obtenidos en la síntesis de OG modificado con B mediante una ruta hidrotérmica, y su evaluación en la RRO en medio alcalino para su posible aplicación en el cátodo de una pila de combustible alcalina



2. Síntesis, caracterización y evaluación de B-OG

La síntesis del B-OG se realizó siguiendo la metodología propuesta por Victoria Tafoya y col. (2022), con algunas modificaciones (Fig. 1).

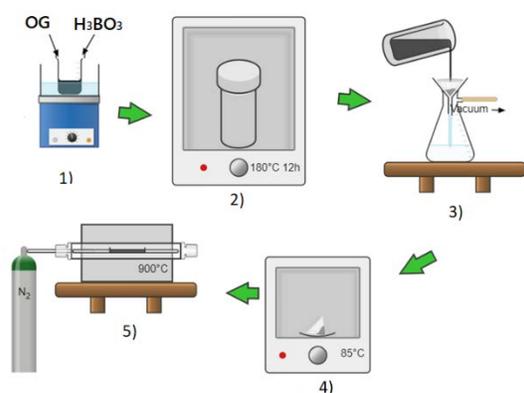


Figura 1. Esquema de síntesis de B-GO.

Se utilizó OG comercial y H_3BO_3 como fuente de boro. El procedimiento se dividió en cinco etapas: 1) mezclar el OG y precursor de B en el ultrasónico por 90 minutos, 2) transferir a la autoclave a $180^\circ C$ por 12 h. 3) filtrar y lavar. 4) Secar a $80^\circ C$ y finalmente 5) someter a un tratamiento térmico post-síntesis en atmosfera de nitrógeno. Las variables de estudio fueron: tres relaciones de B-OG (1:1, 10:1 y 100:1) y dos temperaturas de tratamiento térmico (500 y $900^\circ C$).

Los materiales sintetizados se caracterizaron mediante la técnica de XPS utilizando un espectrómetro de fotoelectrones emitidos por rayos X modelo K-Alphan+TM -Thermo Scientific), para determinar la presencia de boro y los grupos superficiales en los materiales de B-OG. Además, se evaluaron en la RRO en medio alcalino utilizando un potenciostato/galvanostato marca Gamry, mediante voltametría cíclica y lineal, con el objetivo de determinar el potencial de inicio (E_{onset}) requerido para catalizar la RRO.

3. Resultados obtenidos

3.1 Resultados de XPS

En la Figura 2 se presenta la respuesta de espectro general de XPS en donde se observan las señales características del C1s (284.4 eV) y O1s (531.16 eV), sin embargo, no se observó la señal correspondiente al B1s (193.5 eV). Estos resultados indican que no se logró una interacción entre el precursor de boro y los grupos superficiales del OG, debido a que el OG comercial presenta menos del 5% de oxidación, es decir, muy pocos grupos superficiales oxigenados.

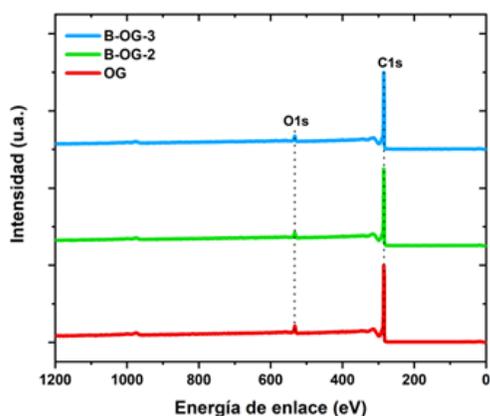


Figura 2. Espectro XPS general de los materiales OG sin tratar, B-OG-2 (1:10) y B-OG-3 (1:100).

En la Figura 3, se presenta un esquema representativo de la estructura de OG (a) antes y (b) después del tratamiento hidrotérmico, donde se puede observar una modificación y reducción de los grupos superficiales de oxígeno (OH, COOH, CO, COH) en el OG a oxido de grafeno reducido (OGr), debido al tratamiento hidrotérmico al que fue sometido.

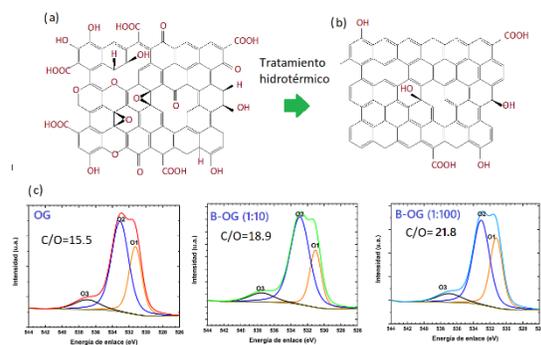


Figure 3. Estructura y grupos superficiales del a) OG comercial y b) OGr y modificado. C) deconvolución del espectro de XPS de la región de oxígeno en OG, B-OG (1:10) y (1:100).

En la Figura 3 (c) se presentan las señales de la deconvolución del espectro XPS en alta resolución de O1s, donde se encontró que la relación atómica de carbono y oxígeno (C/O) cuantificada por XPS fue 15.5, 18.9 y 21.8, para OG, B-OG (10:1) y B-OG (100:1), respectivamente. Este incremento en la relación de C/O confirma que parte de OG fue reducido a oxido de grafeno reducido (OGr).

3.2 Evaluación catalítica de la RRO en medio alcalino

En la Figura 4 (a), se muestran los resultados de voltametría lineal a 900 rpm obtenidos para los diferentes materiales sintetizados. Se encontró que la mayor actividad catalítica obtenida fue con el material de B-OG-2, en relación 10:1, debido a que, aunque se incrementó la concentración de boro a 100:1, la respuesta de actividad fue muy similar. Por otro lado, la muestra de B-OG-4 y 5, tratadas térmicamente a 500 y 900 °C, respectivamente, no presentaron mejora respecto a la muestra B-OG-2-1:10, sin tratamiento térmico, con la misma concentración.

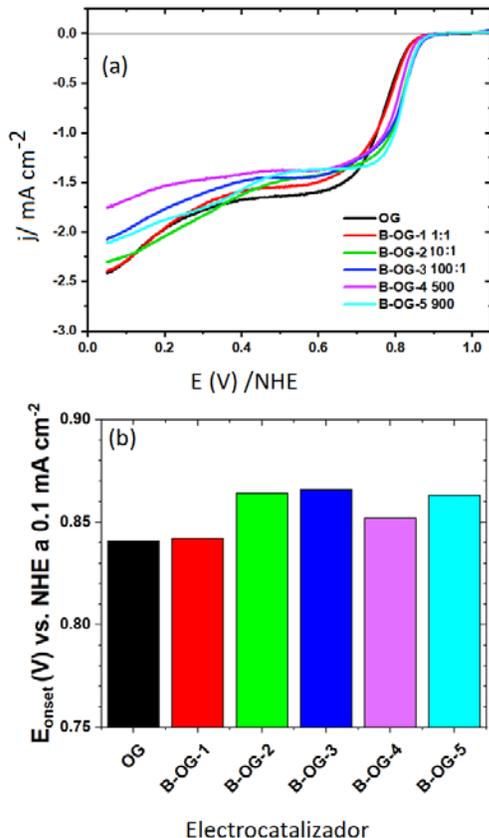


Figura 4. (a) RRO a 900 rpm en KOH 0.5 M obtenido en atmosfera de oxígeno a 5 mV s⁻¹. (b) Potencial de inicio de reducción de oxígeno obtenido para los diferentes GO modificados con B y térmicamente.

En la Figura 4 (b) se presentan los resultados de potencial de inicio (E_{onset}) obtenido para catalizar la RRO donde se puede observar que los materiales B-OG-2, B-OG-3 y B-OG-5 presentaron respuesta similar de 0.87 V/NHE, lo que significa que, aunque se aumente la cantidad de B y se someta a un tratamiento post-síntesis, no hay una mejora en su respuesta. Por lo anterior, el material

synthesized with higher catalytic activity for the RRO was the B-OG-2 with a 1:10 ratio without thermal treatments obtained by the hydrothermal method. Similar results of onset potential (E_{onset}), have been reported by other authors as presented in Table 1. This means that these materials can be an alternative to be tested in the cathode of a fuel cell to verify the performance obtained in half-cell reactions.

Tabla 1. Potencial de inicio para la RRO.

Muestra	E _{onset} (V/NHE)	Referencia
B-rGO	0.83	Victoria T. y col. (2022)
B-N-GO	0.86	Choi C.H. y col. (2013)
B-N-Aerogel de carbono	0.91	Yu J. y col. (2019)
B-CNT	0.96	Huang T. y col. (2016)
B-GO	0.87	Este trabajo

4. Conclusiones

From the results obtained in this work, it is concluded that it was possible to modify



favorablemente la superficie del óxido de grafeno mediante un tratamiento hidrotérmico aumento los sitios catalíticos para RRO. Se encontró que no es necesario un tratamiento post-síntesis y que el aumento de la cantidad de boro no modifica la respuesta electrocatalítica. Debido a que no se encontró B en los resultados de XPS, se concluye que es necesario funcionalizar la superficie del OG para aumentar su interacción con el H_3BO_3 y mejorar la respuesta de actividad catalítica.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la DAIP proyecto 054/2022, a la DCNE Universidad de Guanajuato, así como al CONACYT por la beca de maestría de EMPA.

Referencias bibliográficas

Chen X., Chen X., Xu X., y col. (2014). Sulfur-doped porous reduced Graphene oxide hollow nanosphere frameworks as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction and as supercapacitor electrode materials, *Nanoscale* 6,13740.

Choi C.H., y col. (2013). B-N and P, N-doped graphene as highly active catalysts for oxygen reduction reactions in acidic media, *Journal of Materials Chemistry A* 1, 3694.

Han Z., Lin S.-Y., Feng J.-J., Zhang L., Zhang Q.-L., Wang A.-J. (2021). Transitional metal alloyed nanoparticles entrapped into the highly porous N-doped 3D honeycombed carbon: A high-efficiency bifunctional oxygen electrocatalyst for boosting rechargeable Zn-air batteries. *International Journal of Hydrogen Energy* 46,19385.

Huang T., y col. (2016) Nitrogen-boron Dipolar- doped Nanocarbon as a High-efficiency Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Electrochimica Acta* 222, 481.

Meng H.-L., Lin S.-Y., Fen J.-J., Zhang L., Wang A.-J. (2022). Coordination regulated pyrolysis synthesis of ultrafine FeNi/(FeNi)₉S₈ nanoclusters/nitrogen, sulfur-codoped graphitic carbon nanosheets as efficient bifunctional oxygen electrocatalysts. *Journal of Colloid Interface Sci* 610, 573.

Omobosedo O. F., Abdulhakeem B, Toin A, Sadiya B., (2022). Recent trends in



carbon support for improved performance of alkaline fuel cells. *Electrochemistry*, article in press.

Sawant V.S, Patwarchan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. (2022). Boron doped carbon nanotubes: Synthesis, characterization, and emerging applications. *Chemical Engineering Journal* 427, 131616.

Souza F. M., Pinheiro V. S. y col. (2022). Alkaline direct liquid fuel cells: Advances, challenges and perspectives, *Journal of Electroanalytic Chemistry* 922, 116712.

Victoria Tafoya J.P, Doszczeczko S, Titirici M.M., Jorge Sobrido A.B. (2022). Enhancement of the electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction of boron-doped reduced graphene oxide via ultrasonic treatment. *International Journal of Hydrogen Energy* 47, 5462.

Yu J., Wang C., Yuan W., Shen Y, Xie A., B. (2019). N Co-Doped three-dimensional Carbon Aerogels with excel electrochemical performance for the oxygen reduction reaction *Chemistry a European Journal* 25, 2877-2883. Wiley Online Library